



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 5.III.1966 (P 113 349)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 18. III. 1967

Kl. 40 b, 17/00

MKP C 22 c 17/00

UKD 669.55

Współtwórcy wynalazku: Roman Klimczok, dr inż. Stanisław Socha, Roman Kamieniow, mgr inż. Stefan Zieliński, Zenon Miś

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Welnowiec (Polska)

Stop cynku do przeróbki plastycznej i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest stop cynku z ołowiem, kadmem oraz żelazem zawierający do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy przeznaczony do wyrobu handlowych blach cynkowych. Wynalazek także dotyczy sposobu wytwarzania stopu cynku.

Dotychczas cynk hutniczy otrzymywany przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach leżących stapia się w temperaturze od 440 do 460 °C w piecu płomiennym, po czym rafinuje się płynny metal metodą likwacji. Cynk rafinowany o temperaturze około 440 °C odlewa się przy pomocy kielni odlewniczych do form odlewniczych, które posiadają odpowiednie wymiary potrzebne do odlania wlewka o określonej grubości i ciężarze. Formy odlewnicze przed odlaniem do nich płynnego cynku ogrzewa się do temperatury 200 °C lub nieco powyżej tej temperatury. Odlane płyty o temperaturze 160 °C lub powyżej tej temperatury walcuje się wstępnie stosując przepusty pojedyncze i podwójne.

W procesie likwacyjnej rafinacji cynku hutniczego zawarta w nim cyna pozostaje w cynku rafinowanym. Gdy domieszka cyny w cynku rafinowanym wynosi szczególnie powyżej 0,005% wagowych Sn to powoduje kruchość i pękanie wlewów zarówno wlewów w procesie ich wstępnego walcowania jak i blach przy ich pakietowym walcowaniu a ponadto obniża znacznie własności

2

plastyczne otrzymanych blach. Podobne niedogodności technologiczne występują również przy niższej zawartości cyny w granicach od 0,003 do 0,005% wagowych Sn przy stosowaniu znanego sposobu wytwarzania stopu cynku przeznaczonego do walcowania na cynkowe blachy handlowe. Zawartość w stopie cynkowym cyny w ilości 0,03% wagowych wręcz uniemożliwia walcowanie wlewów na blachy cynkowe.

W związku z trudnościami jakie powodowała cyna występująca powyżej 0,005% wagowych w rafinowanym cynku hutniczym do stapanego metalu dodawano cynku rektyfikowanego otrzymanego przez ciągłą redestylację na przykład cynku hutniczego w kolumnach rektyfikacyjnych pracujących w obiegu zamkniętym na przykład typu New Jersey lub cynku elektrolitycznego otrzymanego w procesie elektrolizy siarczanu cynku. Dodatki tych cynków obniżały zawartość cyny do 0,005% wagowych, ale nie zawsze równocześnie następowała poprawa plastyczności odlanych wlewów z tego stopu cynku nawet niekiedy w przypadku zawartości cyny poniżej 0,003% wagowych cyny.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności w produkcji cynkowych blach handlowych z rafinowanego metodą likwacji cynku hutniczego lub innego cynku otrzymanego metodą pirometalurgiczną.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia poda-

ných niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że rafinowany metodą likwacji cynk hutniczy zawierający do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy posiada do 0,05% wagowych kadmu i do 1,4% wagowych ołowiu lub nawet do 2,4% wagowych ołowiu w przypadku zawartości cyny w stopie cynkowym nieco powyżej od 0,008% wagowych Sn.

Domieszkę cyny w stopie cynku rozpuszcza się w ołowiu zawartym w cynku w obecności dodatków kadmu i żelaza, po czym ołów rozprowadza się równomiernie w masie płynnego cynku w postaci kuleczek zapobiegając jednocześnie jego segregacji w piecu rafinacyjnym przed samym odlaniem rafinowanego przeważnie metodą likwacji stopu cynkowego.

Nieoczekiwanie okazało się, że struktura kryształów stopu cynku krystalizującego w układzie heksagonalnym posiada równomierne rozłożenie ołowiu z rozpuszczoną w nim cyną wzdłuż gałęzi dendrytów, co uwidocznione jest szerokim szlakiem figur korozyjnych po trawieniu szlifowanej i polerowanej próbki, przy obserwacjach mikroskopowych struktury odlewu. Szeroki i znacznie rozczłonkowany szlak figur korozyjnych znaczący równomierne rozłożenie ołowiu z rozpuszczoną w nim cyną i kadmem w postaci bardzo drobnych kuleczek gwarantuje wystarczającą jednorodność materiału z punktu widzenia jego podatności plastycznej przy walcowaniu. Ta właściwość struktury krystalizacyjnej stopu cynku powoduje, że cyna nie wydziela się na granicach kryształów jak przy znanych sposobach wytwarzania cynku rafinowanego metodą likwacji przeznaczonego do przeróbki plastycznej i dzięki temu podatność plastyczna przy walcowaniu jest większa nawet przy wyższej domieszce cyny w stopie cynku to jest powyżej 0,005% wagowych Sn.

Otrzymane blachy cynkowe wykazują dobre właściwości przy zginaniu, zawijaniu, tłoczeniu i ciągnięciu w normalnej temperaturze i nadają się w budownictwie na rynny i do pokrywania dachów i innych celów.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania.

Przykład I. Trzeci albo drugi ciąg lub mieszankę trzeciego i drugiego ciągu cynku hutniczego otrzymywanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach leżących stapia się w piecu płomiennym lub indukcyjnym w temperaturze od 425 do 480 °C, po czym rafinuje się płynny metal metodą likwacji. Następnie pod koniec procesu rafinacji lub przed odlaniem płynnego metalu dodaje się cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego w takich ilościach, aby obniżyć zawartość cyny w metalu poniżej 0,008% wagowych przy jednoczesnym utrzymaniu kadmu od 0,03 do 0,05% wagowych, żelaza poniżej 0,01% wagowych. Płyty cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego wrzuca się na kąpiel w ten sposób, aby górna warstwa w piecu rafinacyjnym to jest warstwa cynku rafinowanego ulegała nieznacznemu wymieszaniu. Gdy okazuje się, że w stopie jest za mało kadmu wtedy dodaje się jeszcze odpowiednią ilość pierwszego ciągu

cynku hutniczego, lub innego cynku ze znaczną zawartością kadmu, aby utrzymać zawartość kadmu do 0,05% wagowych oraz także zmniejszyć zawartość cyny w stopie cynku. Następnie po uspokojeniu kąpieli metalowej i obniżeniu temperatury nawet do 425 °C odlewa się płynny stop cynku do żeliwnych form odlewniczych o temperaturze od 180° do 270 °C przy pomocy kielni odlewniczej.

Po odlaniu płynnego metalu zgarnia się z jego powierzchni warstwę tlenków, po czym przykrywa się formę odlewniczą na przykład blachą cynkową i następnie dopiero nagrzewa się od góry formę odlewniczą. Krzepnące wlewki stopu cynku ogrzewa się do góry i intensywnie chłodzi się od dołu. Formy odlewnicze po wyjściu spod instalacji grzewczej w dalszym ciągu przykryte są blachami, po czym po zdjęciu blach z form odlewniczych wlewek wyciąga się z formy odlewniczej. Wlewek stopu cynku o temperaturze od 180 do 220 °C lub poniżej tej temperatury walcuje się wstępnie i wykańczającą znany sposób. Zawartość cyny do 0,008% wagowych nie wpływa ujemnie na podatność plastyczną przy walcowaniu w przypadku kiedy zawartość ogółem arsenu, antymonu, glinu i tlenu w stopie cynkowym wynosi poniżej 0,05% wagowych, przy jednoczesnym zachowaniu sposobu wytwarzania stopu cynku według wynalazku.

Przykład II. Trzeci albo drugi ciąg lub mieszanka trzeciego i drugiego ciągu cynku hutniczego stapia się w piecu płomiennym lub piecu topielnym w temperaturze do 520 °C. Następnie w szczególności gdy jest stapiany trzeci ciąg cynku hutniczego, który zawiera stosunkowo najwięcej cyny a najmniej kadmu dodaje się drugi ciąg do kąpieli metalowej a najkorzystniej drugi ciąg cynku hutniczego posiadający powyżej 1,8% wagowych ołowiu oraz żelaza poniżej 0,01% wagowych. Temperatura kąpieli metalowej w okresie dodawania porcji drugiego ciągu cynku hutniczego wynosi powyżej 480 °C w celu otrzymania w górnej warstwie kąpieli stopu cynku zawierającego ołowiu w granicach od 1,6 do 1,7% wagowych.

Korzystnie jest dodawać płyty cynku do kąpieli metalowej porcjami przy jednoczesnym mieszanii kąpieli w celu uniknięcia segregacji grawitacyjnej. Ostatnim wsadem korygującym w szczególności zawartości cyny i kadmu jest cynk elektrolityczny albo rektyfikowany lub pierwszy ciąg cynku hutniczego. Te cynki dodaje się w takich proporcjach, aby zawartość cyny utrzymać w granicach od 0,003 do 0,008% wagowych, ołowiu do 1,4% wagowych i kadmu około 0,036% wagowych. Tak przygotowaną mieszankę stapia się i rafinuje metodą likwacji w temperaturze do 460 °C jeżeli zawartość ołowiu w tej mieszance przekracza 1,4% wagowych.

Następnie płynny stop cynku o temperaturze około 460 °C odlewa się do form odlewniczych (wlewnic) o temperaturze od 180 do 270 °C. Płynny metal wlewa się do formy odlewniczej usytuowanej poziomo na grubość od 15 do 25 mm lub nawet powyżej tej grubości dużym strumieniem posuwającym się wzdłuż całej formy odlewniczej a nie tylko w jednym miejscu formy odlew-

niczej. Pozostająca część cynku w kielni odlewniczej wlewa się do formy odlewniczej małym strumieniem. Po zalaniu formy odlewniczej przykrywa się ją metalową płytą podgrzaną do temperatury 450 °C i ogrzewa się formę odlewniczą intensywnie płomieniem gazowym tak ażeby temperatura płyty nie przekroczyła 500 °C.

Po upływie czasu do jednej minuty po zalaniu formy odlewniczej następuje chłodzenie dna wlewnicy strumieniem wody. Z kolei po okresie chłodzenia do dwóch minut przerywa się chłodzenie dna formy odlewniczej i podwyższa temperaturę płomieni gazowych tak ażeby płyta przykrywająca formę odlewniczą osiągnęła temperaturę od 540 do 600 °C. Po okresie grzania do dwóch minut ponawia się chłodzenie dna formy odlewniczej aż do skrzepnięcia górnej powierzchni wlewka. Po skrzepnięciu wlewka przerywa się ogrzewanie nie zdejmując płyty z formy odlewniczej przez czasokres do dwóch lub nawet trzech minut. Po zdjęciu płyty grzejnej pozostawia się wlewki w formie odlewniczej do pięciu minut a następnie wyjmuje się go, po czym walcuje się wstępnie i wykańczająco znanym sposobem.

Przykład III. Stapia się wsad cynkowy podobnie jak w przykładzie II i poddaje się rafinacji likwacyjnej lub bez rafinacji ustala się zawartość od 0,003% wagowych cyny lub nieco powyżej tej ilości, od 1,0 do 2,4% wagowych ołowiu oraz poniżej 0,05% wagowych kadmu. Tak przygotowany stop cynku o temperaturze od 450 do 460 °C odlewa się do form odlewniczych ogrzanych do temperatury od 430 do 450 °C. Intensywność ogrzewania płyty przykrywającej formę odlewniczą jak również intensywność chłodzenia wodą dna wlewnicy (ilość przepływającej wody) reguluje się w zależności od szybkości posuwania się frontu krzepnięcia od dna formy odlewniczej aż do lustra kąpieli metalowej.

Szybkość posuwania się frontu krzepnięcia sprawdza się specjalnie sporządzoną do tego celu sondą z wymiennymi końcówkami penetracyjnymi wykonanymi z żelaza „armco”. W ruchomej pokrywie formy odlewniczej wycięte są odpowiednie kształtu otwory podłużne przez które wprowadza się ostrza penetracyjne sondy. Ustawienie i poruszanie sondy ogrzewanej z góry bezpośrednio płomieniem gazowym prowadzi się w ten sposób, ażeby zmierzyć grubość skrzepniętej warstwy znajdującej się pod warstwą płynnego i ogrzewanego z góry metalu. Sonda umożliwia ponadto określenie miejsca przegrzania formy odlewniczej strugą ciekłego metalu a tym samym ukształtowanie linii obrysowującej front krzepnięcia na całej długości formy odlewniczej.

Przy odlewaniu wlewka o grubości końcowej od 25 do 40 mm a nawet poniżej tej grubości, szybkości posuwania się frontu krzepnięcia od dna formy odlewniczej aż do zewnętrznej powierzchni lustra kąpieli metalowej są nierówne i wynoszą od 0,7 do 0,8 mm/sek przy wzroście wysokości warstwy fazy stałej w granicach od 0 do 60% w stosunku do początkowej wysokości słupa płynnego metalu, od 0,4 do 0,6 mm/sek. dla warstwy o wysokości od 60 do 80% od 0,2 do 0,3 mm/sek.

dla warstwy o wysokości od 80 do 90%, od 0,1 do 0,2 mm/sek dla warstwy o wysokości od 90 do 97% i od 1,0 do 1,5 mm dla warstwy o wysokości od 97 do 100%.

5 Ustalane jednorazowo przy pomocy sondy szybkości krzepnięcia dla kilku wlewków pozwalają na dobranie odpowiednich parametrów ogrzewania i chłodzenia oraz czasu trwania tych operacji co umożliwia odlewanie wlewków stopu cynku według wynalazku na karuzeli odlewniczej bez potrzeby sprawdzania każdorazowo ich szybkości krzepnięcia.

10 Zastosowanie stopu cynku według wynalazku umożliwia zmniejszenie zużycia cynku elektrolitycznego lub rektyfikowanego przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia pierwszego ciągu cynku hutniczego zawierającego stosunkowo najwyższą zawartość kadmu.

20 Zastrzeżenie patentowe

- 25 1. Stop cynku do przeróbki plastycznej zawierający ołów, kadm i żelazo złożony z cynku rafinowanego metodą likwacji lub cynku hutniczego albo innego cynku otrzymanego metodą pirometalurgiczną oraz cynku elektrolitycznego lub rektyfikowanego, **znamienny tym**, że zawiera od 0,003 do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy przy jednoczesnym zachowaniu do 0,05% wagowych kadmu, do 0,01% wagowych żelaza oraz do 1,4% wagowych ołowiu lub nawet do 2,4% wagowych tego dodatku.
- 30 2. Stop cynku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cyna rozpuszczona w ołowiu zawartym w cynku w obecności domieszek kadmu i żelaza znajduje się w stanie rozproszenia równomiernie w całej masie płynnego cynku w postaci drobnych kuleczek.
- 35 3. Sposób wytwarzania stopu cynku według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że trzeci albo drugi ciąg lub mieszanek drugiego i trzeciego ciągu cynku hutniczego otrzymanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach leżących zawierające powyżej 0,005% wagowych cyny stapia się w temperaturze od 425 do 480 °C, po czym rafinuje się płynny metal metodą likwacji a następnie przed odlaniem płynnego stopu na kapiel płynnego metalu wrzuca się płyty cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego oraz pierwszy ciąg cynku hutniczego w celu uzupełnienia zawartości kadmu w kąpieli a z kolei tak przygotowany stop cynku o temperaturze powyżej 425 °C odlewa się do form odlewniczych ogrzewanych do temperatury od 180 do 270 °C i chłodzonych wodą od dołu.
- 40 4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wlewki wyciąga się z formy odlewniczej o temperaturze od 180 do 220 °C lub poniżej tej temperatury i kieruje się do walcowania wstępnego i wykańczającego według znanego sposobu.
- 45 5. Odmiana sposobu według zastrz. 3 i 4, **znamienna tym**, że cynk hutniczy stapia się w tempe-

raturze do 520 °C, przy czym w czasie dodawania porcjami drugiego ciągu cynku hutniczego utrzymuje się temperatura powyżej 480 °C jednocześnie mieszając kapiel, po czym dodaje się cynk elektrolityczny lub rektyfikowany, a następnie stop cynku o temperaturze około 460 °C odlewa się do form odlewniczych strumieniem poruszającym się wzdłuż całej formy odlewniczej.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 5, **znamienna** tym, że wypełnioną stopem cynkowym formę odlewniczą przykrywa się płytą podgrzaną do temperatury 450 °C, po czym podgrzewa się płytę do 500 °C a następnie chłodzi się dno formy w czasie do dwóch minut, a po przerwaniu chłodzenia dna formy podgrzewa się płytę przykrywającą formę odlewniczą do temperatury od 540 do 600 °C, z tym, że po tym okresie

ponawia się chłodzenie dna formy odlewniczej aż do skrzepnięcia wlewka w całej masie.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 5, **znamienna** tym, że stop cynku o temperaturze od 450 do 460 °C odlewa się do form odlewniczych ogrzanych do temperatury od 430 do 450 °C, przy czym intensywność ogrzewania płyty przykrywającej formę i chłodzenia dna formy odlewniczej prowadzi się tak, żeby szybkość wzrostu słupa fazy stałej od 0 do 60 % wysokości płynnego metalu w formie odlewniczej wynosiła od 0,7 do 0,8 mm/sek a szybkość posuwania się frontu krzepnięcia dla warstwy od 60 do 80 % słupa płynnego metalu wynosiła od 0,4 do 0,6 mm/sek, dla warstwy od 80 do 90 % wynosiła od 0,2 do 0,3 mm/sek, dla warstwy od 90 do 97 % wynosiła od 0,1 do 0,2 mm/sek i dla warstwy od 97 do 100 % od 1,0 1,5 mm/sek.